

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 945 401 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 21/14**

(21) Anmeldenummer: **99104844.8**

(22) Anmeldetag: **11.03.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **21.03.1998 DE 19812508**

(71) Anmelder: **Domo Caproleuna GmbH**

06234 Leuna (DE)

(72) Erfinder:

- **Kretschmar, Manfred
06122 Halle (DE)**
- **Leetsch, Norbert
06237 Leuna (DE)**

(74) Vertreter:

**Schinke, Herbert, Dr. Dr.,
Patentanwaltskanzlei
Postfach 11 11
06234 Leuna (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat**

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat.

Der Prozeß umfaßt zunächst die katalytische Ammoniakoxydation im Gemisch mit Wasserdampf und Sauerstoff. Das erzeugte Nitrosegas wird dann mit Wasserstoff gemischt, seine Zusammensetzung stabilisiert, durch zweistufige Wasserdampfkondensation konzentriert, vom Stickstoffdioxid gereinigt, mit Wasserstoff, einem Gemisch aus Schwefelsäure, Wasser und dem Kondensat der ersten Konzentrierungsstufe gemischt und zur Hydroxylammoniumsulfat-Synthese eingesetzt. Erfindungsgemäß wird das Kondensat der zweiten Konzentrierungsstufe, dessen Salpetersäuregehalt mehr als 2 Masse-% beträgt, der Flüssigphasenhydrierung mit Wasserstoff an einem Platinkatalysator unterzogen und das Gasgemisch von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff in den Hauptstrom des konzentrierten Stickstoffmonoxides geleitet. Das Hydrierprodukt, dessen Salpetersäuregehalt bis zu 0,45 Masse-% beträgt, wird vorteilhaft bei der Mischung der Schwefelsäure mit Wasser und dem Kondensat der ersten Konzentrierungsstufe verwendet.

Mit dieser Technologie wird eine abproduktfreie Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat und eine höhere Betriebssicherheit erreicht.

EP 0 945 401 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat. Damit werden eine höhere Betriebssicherheit und eine abproduktfreie Technologie erreicht.

[0002] Für die Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat (HAS) wird konzentriertes Stickstoffmonoxid benötigt, das durch die Oxidation von Ammoniak gewonnen wird.

[0003] Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat, das die Aufbereitung des Reaktionsgemisches von Ammoniak, Sauerstoff und Wasserdampf, die katalytische Oxidation von Ammoniak, die Mischung des Nitrosegases mit Wasserstoff, das Stabilisieren der Zusammensetzung des Nitrosegases, die Abscheidung von konzentriertem Stickstoffmonoxid, die Reinigung des Stickstoffmonoxides vom Stickstoffdioxid, die Desorption des salpetersauren Kondensates, die Mischung von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff sowie Schwefelsäure mit Wasser und die anschließende Synthese des Hydroxylammoniumsulfates umfaßt. Dieses Verfahren ist in technologischer Sicht unkompliziert, da jede Stufe separat gesteuert wird.

[0004] Andererseits sind bei seiner Anwendung Rohstoffverluste unvermeidlich, weil Materialverluste in Form von 1 %iger Salpetersäurelösung entstehen.

[0005] Aussichtsreicher ist das Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat, dessen Unterschied vom o. g. Verfahren darin besteht, daß die Stickoxidkonzentrierung in zwei Stufen durchgeführt wird. In der ersten Stufe wird ein größerer Teil des Kondensates mit einem Salpetersäuregehalt von bis zu 0,3 Masse-% abgeschieden. das Rücklaufkondensat wird mit der Kondensationswärme erwärmt. In der zweiten Stufe wird das Kondensat mit bis zu 5 bis 6 Masse-% Salpetersäure unter gleichzeitiger Desorption der Stickoxide aus der Rücklaufflüssigkeit abgeschieden. Das genannte Kondensat wird einer Wiedergewinnungsrektifikation mit Abscheidung von Sekundärdampf und bis 45%iger Salpetersäure unterzogen. Die Säuredämpfe werden während der Stabilisierung der Nitrosegaszusammensetzung zusätzlich hydriert. Ein Teil des Kondensates der ersten Stufe mit einem Salpetersäuregehalt bis zu 0,3 Masse-% wird bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser verwendet. In das technologische Schema des Prozesses wurden zusätzlich ein Rückgewinnungskondensator, ein Überhitzer des Dampf-Sauerstoff-Gemisches, eine Sättigungs- und Rektifikationskolonne eingeführt (RU 2045471).

[0006] Dieses Verfahren zur HAS-Herstellung ermöglicht die Verwertung der verdünnten Salpetersäurelösungen durch Einführung zusätzlicher Prozeßstufen. Andererseits wurde das Verfahren in Folge der starken Wechselbeziehungen dieser Stufen komplizierter in der Steuerung und störungsanfälliger im Betrieb.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es

daher, ein verbessertes Verfahren zur HAS-Herstellung durch eine Änderung der Prozeßtechnologie zu entwickeln, so daß diese vereinfacht und dadurch die Betriebssicherheit unter Gewährleistung einer abproduktfreien Technologie erhöht wurde.

[0008] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat durch

- Aufbereitung des Reaktionsgemisches aus Ammoniak, Sauerstoff und Wasserdampf,
- katalytische Ammoniakoxidation,
- Mischung der erzeugten Nitrosegase mit Wasserstoff,
- Stabilisieren der Zusammensetzung der Nitrosegase durch Hydrieren,
- zweistufige Konzentrierung durch Wasserdampfkondensation,
- Reinigung der Nitrosegase aus der zweiten Stufe durch Kondensation von Stickstoffdioxid in Wasser zu verdünnter Salpetersäure,
- Mischung dieser gereinigten Nitrosegase mit Wasserstoff,
- Mischung mit dem Gemisch aus Schwefelsäure, Wasser und dem salpetersauren Konzentrat der ersten Stufe der NO-Konzentrierung und
- die eigentliche Synthese des Hydroxylammoniumsulfates

entwickelt, bei dem

- das aus der Reinigung der zweiten Stufe der Konzentrierung ausgeschiedene Kondensat, dessen Salpetersäureanteil mehr als 2 Masse-% beträgt,
- der Flüssigphasenhydrierung mit Wasserstoff in einem Reaktor mit Platin-Katalysator unterzogen und
- dieses Gemisch aus Nitrosegasen und Wasserstoff mit dem Hauptstrom der Mischung aus gereinigten Nitrosegasen und Wasserstoff vereinigt wird.

[0009] Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Hydrierprodukt der Flüssigphasenhydrierung, dessen Salpetersäureanteil bis zu 0,45 Masse-% beträgt, bei der Mischung des salpetersauren Kondensates der ersten Stufe mit Schwefelsäure und Wasser mit verwendet wird.

[0010] Als Platinkatalysator sind die an sich bekannten Katalysatoren zur Gewinnung von Stickstoffmonoxid durch Reduktion von Salpetersäure geeignet, beispielsweise aus Platinoxid und Platinsulfid auf einem Graphitträger (RU 2039006), aber auch Weiterentwicklungen und Modifizierungen dieses Typs.

[0011] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Hydrierprodukt aus der Flüssigphasenhydrierung des Kondensates der zweiten Stufe der Nitrosegaskonzentrierung am Platinkatalysator zur Schwefelsäureverdünnung und das Stickstoffmonoxid nach Vereinigung mit dem Hauptstrom der Mischung

der nitrosen Gase mit Wasserstoff sofort zur HAS-Synthese abgeleitet wird, was die Technologie des bekannten Prozesses vereinfacht, die Betriebssicherheit erhöht, und damit gleichzeitig eine abproduktfreie Technologie der HAS-Herstellung erreicht wird.

[0012] Außerdem ermöglicht dieses Verfahren durch die Flüssigphasenhydrierung des Kondensates der zweiten Stufe, verdünnte wäßrige Lösungen der Salpetersäure und Abprodukte anderer Produktionen zu verwerten und damit die Rohstoffbasis der HAS-Herstellung zu erweitern.

[0013] Abb. 1 stellt das technologische Schema zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat dar. Darin bedeuten

- | | |
|----|-------------------------------|
| 1 | Mischer |
| 2 | Reaktor |
| 3 | Mischer |
| 4 | Reaktor |
| 5 | Kondensator der ersten Stufe |
| 6 | Kondensator der zweiten Stufe |
| 7 | Kühler |
| 8 | Verdichter |
| 9 | Absorber |
| 10 | Mischer |
| 11 | Reaktor |
| 12 | Mischer |
| 13 | Reaktorkaskade |
| 14 | Verbrennung |
| A | Wasserdampf |
| B | Kühlwasser |
| C | salpetersaures Konzentrat |

mit den Konzentrationsstufen

C_{O_2} bis zu 0,2 Masse-%

C_{O_4} bis zu 0,45 Masse-%

C_2 mehr als 2 Masse-%

D Hydroxylammoniumsulfat

[0014] Die Erfindung soll an folgendem Beispiel beschrieben werden, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel

[0015] Für die Verwirklichung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das im Mischer 1 aufbereitete Reaktionsgemisch von Ammoniak, Sauerstoff und Wasserdampf in den Reaktor 2 geleitet, wo Ammoniak mit Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid bei einem Verhältnis Ammoniak zu Sauerstoff von 8 bis 10 % über dem stöchiometrischen Verhältnis, d. h. (1,35 bis 1,37): 1,0 oxydiert wird, um eine maximale Entstehung von Stickstoffmonoxid zu erreichen. Das entstandene Nitrosegas wird im Kessel des Reaktors 2 auf eine Temperatur von 260 bis 280 °C abgekühlt, im Mischer 3 mit Wasserstoff gemischt und in den Reaktor 4 zur Stabilisierung der Zusammensetzung geleitet. Hier wird auf einem Silber-

Mangan-Katalysator überschüssiger Sauerstoff zu Wasser hydriert. Der Sauerstoffhydriergrad erreicht 90 %. Die Reaktionswärme der Ammoniakoxydation und Sauerstoffhydrierung wird zur Dampfherstellung verwendet.

[0016] Das sauerstofffreie Nitrosegas mit einer Temperatur von ca. 150 °C wird in den Kondensator 5 der ersten Stufe zugeführt, wo 70 bis 80 Masse-% Kondensat mit einem Salpetersäuregehalt von bis zu 0,2 Masse-% bei einer Temperatur von 93 bis 95 °C ausgeschieden werden, und danach in den Kondensator 6 der zweiten Stufe, wo 20 bis 30 Masse-% Kondensat mit einem Salpetersäuregehalt von mehr als 2 Masse-% ausgeschieden werden.

[0017] Das Kondensat der ersten Stufe mit einem Salpetersäuregehalt von bis zu 0,2 Masse-% wird durch den Kühler 7 in den Mischer 12 zur Herstellung einer wäßrigen 19%igen Schwefelsäurelösung abgeleitet, die zur Hydroxylammoniumsulfat-Synthese benötigt wird.

[0018] Das konzentrierte Stickstoffmonoxid wird aus dem Kondensator 6 durch den Verdichter 8 in den Absorber 9 abgeleitet, der mit salpetersaurem Kondensat der zweiten Stufe benetzt wird, wo es von der restlichen Stickstoffdioxidmenge befreit wird, und anschließend in den Mischer 10 zur Mischung mit Wasserstoff überführt wird. Das entstandene Gemisch wird in die Reaktorenkaskade 13 geleitet, wo das Hydroxylammoniumsulfat im schwefelsauren Medium der im Mischer 12 erzeugten verdünnten Schwefelsäure synthetisiert wird.

[0019] Das Kondensat der zweiten Stufe wird nach dem Absorber 9 in den Reaktor 11 geleitet, wo die Salpetersäure bei einer Temperatur von 85 bis 90 °C mit Wasserstoff an dem Platinkatalysator, bestehend aus Platin (0,297 Masse-%), Platinsulfid (0,138 Masse-%) und Platinoxid (0,065 Masse-%) auf Graphitträger (RU 2039006) hydriert wird. Der Wasserstoff wird in den Reaktor 11 in so einer Menge zugegeben, daß die Zusammensetzung des Gasgemisches an seinem Ausgang der Zusammensetzung des aus dem Mischer 10 zur Stufe der Hydroxylammoniumsulfat-Synthese geleiteten Gemisches entspricht. Das Gasgemisch - reines Stickstoffmonoxid und Wasserstoff - wird mit dem Hauptstrom des Gemisches aus Stickstoffmonoxid und Wasserstoff gemischt und zur Stufe der Hydroxylammoniumsulfat-Synthese geleitet.

[0020] Das aus dem Reaktor 11 austretende restliche Hydrierprodukt, dessen Salpetersäuregehalt bis zu 0,45 Masse-% beträgt, wird zur Herstellung einer wäßrigen Schwefelsäurelösung im Mischer 12 verwendet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat durch

- Aufbereitung des Reaktionsgemisches aus Ammoniak, Sauerstoff und Wasserdampf,

- katalytische Ammoniakoxidation,
- Mischung der erzeugten Nitrosegase mit Wasserstoff,
- Stabilisieren der Zusammensetzung der Nitrosegase durch Hydrieren, 5
- zweistufige Konzentrierung durch Wasserdampfkondensation,
- Reinigung der Nitrosegase aus der zweiten Stufe durch Kondensation von Stickstoffdioxid in Wasser zu verdünnter Salpetersäure, 10
- Mischung dieser gereinigten Nitrosegase mit Wasserstoff,
- Mischung mit dem Gemisch aus Schwefelsäure, Wasser und dem salpetersauren Kondensat der ersten Stufe der NO-Konzentrierung und 15
- die eigentliche Synthese des Hydroxylammoniumsulfats
dadurch gekennzeichnet, daß
- das aus der Reinigung der zweiten Stufe der Konzentrierung ausgeschiedene Kondensat, dessen Salpetersäureanteil mehr als 2 Masse-% beträgt, 20
- der Flüssigphasenhydrierung mit Wasserstoff in einem Reaktor mit Platin-Katalysator unterzogen und 25
- dieses Gemisch aus Nitrosegasen und Wasserstoff mit dem Hauptstrom der Mischung der gereinigten Nitrosegase mit Wasserstoff vereinigt wird. 30

2. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrierprodukt der Flüssigphasenhydrierung, dessen Salpetersäureanteil bis zu 0,45 Masse-% beträgt, bei der Mischung des salpetersauren Kondensats der ersten Stufe mit Schwefelsäure und Wasser mit verwendet wird. 35

40

45

50

55

